

## 苯乳酸发酵液脱色体系中

## 活性炭吸附的研究

陈超, 沐万孟, 江波\*, 张涛, 李兴峰

(食品科学与技术国家重点实验室(江南大学), 江苏无锡 214122)

**摘要:**通过静态吸附实验,研究了活性炭对苯乳酸发酵液脱色体系的吸附特性。将0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%的活性炭分别加入到发酵液(pH=4.5~5.0)中,分别在40、60、80、100℃条件下进行等温吸附,采用Langmuir方程和Freundlich方程进行拟合。结果显示,活性炭对苯乳酸发酵液脱色的吸附符合Freundlich( $R^2 > 0.9597$ )方程和Langmuir( $R^2 > 0.9656$ )方程。吸附焓 $\Delta H$ 为-2.45~6.26 kJ/mol,吸附自由能 $\Delta G$ 为-6.98~-10.69 kJ/mol,吸附熵 $\Delta S$ 为12.6~42.3 J/mol·K。活性炭对苯乳酸发酵液中色素的吸附是自发进行的。

**关键词:**苯乳酸, 脱色, 吸附

## Research on absorption of activated carbon in phenyllactic acid fermenting liquor

CHEN Chao, MU Wan-meng, JIANG Bo\*, ZHANG Tao, LI Xing-feng

(State Key Laboratory of Food Science and Technology (Jiangnan University), Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The pigment absorption of activated carbon on fermenting liquor under static conditions was studied. Activated carbon was added into the fermenting liquor (pH 4.5~5.0) at concentrations of 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, and absorption was respectively carried out at 40, 60, 80, 100℃. The absorption data were simulated with Freundlich equation and Langmuir equation, and the results showed that the adsorption isotherms followed Freundlich equation ( $R^2 > 0.9597$ ) and Langmuir equation ( $R^2 > 0.9656$ ). The adsorption enthalpy  $\Delta H$  ranged from -2.45 to 6.26 kJ/mol, the adsorption free energy  $\Delta G$  ranged from -6.98 to -10.69 kJ/mol, and the adsorption entropy ranged 12.6 from to 42.3 J/mol·K. The result suggesting that the adsorption of pigment was a spontaneous process.

**Key words:** phenyllactic acid; decoloration; absorption

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)03-0059-04

苯乳酸(Phenyllactic acid, PLA)也称3-苯基乳酸或 $\beta$ -苯乳酸,即2-羟基-3-苯基丙酸,是一种新型的生物防腐剂,具有抑菌谱宽、理化性质好等优点,具有广阔的开发前景。苯乳酸对多种 $G^+$ 、 $G^-$ 和真核微生物有抑制作用<sup>[1~3]</sup>,可抑制多种食源性致病菌,如金黄色葡萄球菌、单核细胞增生李斯特菌, $G^-$ 致病菌如斯氏普罗威登斯菌、产酸克雷伯菌;对多种引起食品腐败的真菌也有较广的抑菌谱,如曲霉属的黑曲霉、黄曲霉,青霉属的娄地青霉。对于苯乳酸发酵液的后处理技术,去除色素是很重要的环节,色素的存在不仅影响产品的外观,而且关系到产品是否符合标准,所以活性炭脱色是提取发酵液中苯乳酸的必要步骤。

活性炭脱色苯乳酸发酵液体系属于自稀溶液体系,对于该种体系的吸附性能常用Langmuir方程和Freundlich方程来描述。Langmuir方程为在假设吸附为单层分子吸附<sup>[4]</sup>,体相溶液和吸附层均可视为理想溶液,溶质与溶剂分子体积相等或有相同的吸附位;Freundlich方程是基于单分子层吸附的Langmuir方程而提出的经验公式,是以可逆吸附和固体表面不均匀为假设前提。本文通过活性炭吸附苯乳酸发酵液中色素的热力学等温曲线,研究活性炭对其的吸附特性,为其工业化发展提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

苯乳酸发酵液 参考文献[5]制得,发酵液pH为4.5~5.0,含量1.2 g/L;脱色剂 经前期实验,选用溧阳竹溪活性炭有限公司的2X-307活性炭作为吸附剂。

Spectrum721E型可见分光光度计 上海光谱仪

收稿日期:2007-10-08 \* 通讯联系人

作者简介:陈超(1981-),男,硕士研究生,研究方向:食品科学与工程。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20636020)资助。

器有限公司;UV-1100 紫外可见扫描分光光度计 北京瑞利分析仪器公司;HH-6 数显恒温水浴锅 苏州威尔实验用品有限公司;SHB-Ⅲ型循环水真空泵 河南豫华仪器有限公司;GL-20B 冷冻离心机 上海安亭科学仪器厂。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 苯乳酸发酵液预处理** 苯乳酸发酵液在 4℃ 条件下,8000r/min 离心 15min 后,取出上清液,加入 0.8% 的硫酸铝絮凝剂,实现凝聚和絮凝菌体、蛋白质及部分色素等作用。随后添加 30g/L 硅藻土,其中先预涂少量硅藻土于板框压滤机的滤布上,并将剩下的硅藻土加入发酵液中。于 40℃ 条件下将发酵液循环压入板框过滤机中,直至板框压滤机密封良好,滤出液澄清。

**1.2.2 活性炭预处理** 活性炭用 1% HCl 浸泡,用热去离子水洗滤干后,在 120℃ 条件下干燥 8h,冷却至室温,备用。

**1.2.3 脱色方法** 调发酵液的 pH 至预定值,将一定量的活性炭加入发酵液中,搅拌均匀,恒温脱色。脱色结束后抽滤,测滤液的脱色率及苯乳酸的回收率。

## 1.3 分析方法

**1.3.1 色度的测定** 以蒸馏水为空白,在特定波长下,测定样品脱色前后的吸光度值。脱色率公式为:脱色率 =  $(A_0 - A_1)/A_0 \times 100\%$ ,式中  $A_0$  和  $A_1$  为脱色前后滤液的吸光度值。

**1.3.2 平衡吸附量及平衡浓度的确定**<sup>[6]</sup> 当吸附达到平衡时,单位质量的吸附剂所吸附色素的量,即平衡时被吸附的色素量,用  $X/m$  表示, $X/m = (A_0 - A_1)/(m \times A_0)$ ,其中  $m$  为所用吸附剂的量。 $X_e$  是色素物质的平衡浓度,即平衡时剩余色素物质的相对量, $X_e = A_1/A_0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡时间的确定

对于孔性固体,特别是微孔固体,欲达到吸附平衡常需要一定的时间<sup>[7]</sup>。随着吸附的进行,吸附剂表面的色素浓度与发酵液相中的色素浓度达到平衡,即色素的吸附速率与解吸速率达到平衡,此时交换吸附不再发生。因此,液相中的色素分子从体相吸附到吸附剂的表面层并达到平衡需要一定的时间。

色素分子从紧挨着吸附剂表面的发酵液层(视为单分子层)吸附到表面的速度是足够快的,故表面层吸附很快达到平衡,并服从 Gibbs 吸附等温式;但次表面层中色素类物质的减少必须依靠紧靠一层中分子的扩散来补充,而这个扩散速度则是吸附的限速步骤。从图 1 中可以看出,随着时间的延长,脱色率逐渐升高,表明被吸附的物质与活性表面接触机会越多,脱色时间到 10min 时,脱色率达到 90%,在 20~40min 时达到峰值,随后趋于平缓。因此,确定 30min 为平衡吸附时间。

### 2.2 吸附剂的发酵液脱色吸附等温线

Giles 等在总结了大量的稀溶液吸附的实验结果后,将等温线细致地分成 4 类 18 种<sup>[8]</sup>,分类的基本依据是吸附等温线起始段的斜率和随后的变化情况,4

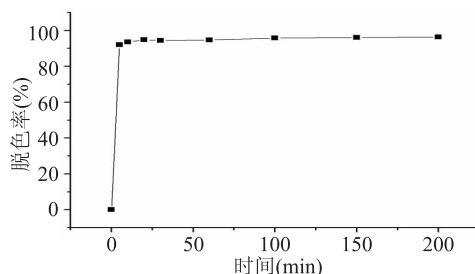


图 1 苯乳酸发酵液脱色率随时间的变化  
类分别是 S 型、L 型、H 型和 C 型。

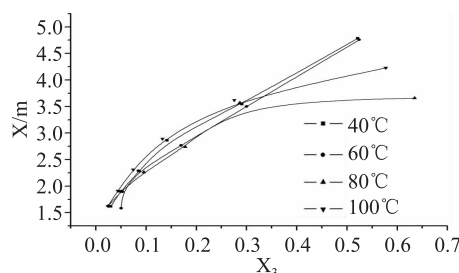


图 2 苯乳酸发酵液吸附等温线

从图 2 中可以看出,在不同温度下,等温吸附线都为 L 型,即等温线起始段斜率比较大,且为凸向吸附量轴的曲线;当浓度大到一定程度后,吸附量大多不再变化。这种等温线在稀溶液中最为常见,表示溶质比溶剂更易被吸附,即溶剂无强烈竞争吸附能力。

### 2.3 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线

发酵液脱色体系属于自稀溶液体系,对于该种体系的吸附性能常用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述。Langmuir 吸附等温方程的形式为: $X_e/(X/m) = 1/ab + X_e/a$ ,其中  $a$ 、 $b$  为常数, $a$  为饱和吸附量; $b$  为与溶质和溶剂的吸附热有关的常数。

不同温度下,苯乳酸发酵液中色素在活性炭上吸附的 Langmuir 回归方程、参数  $a$ 、 $b$  以及相关系数  $R^2$  列于表 1,从中可以看出相关系数均大于 0.9656,表明线性相关度较高。等温吸附数据采用 Langmuir 方程进行拟合,结果见图 3。

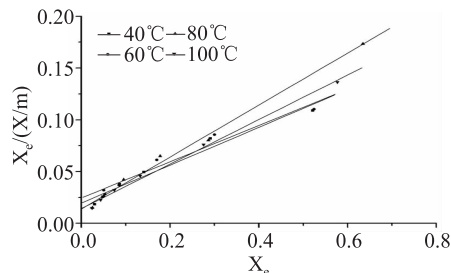


图 3 吸附剂的 Langmuir 吸附等温线

表 1 苯乳酸发酵液中色素在活性炭上的  
Langmuir 吸附等温方程及参数

| T(K) | Langmuir 拟合方程          | a     | b      | $R^2$  |
|------|------------------------|-------|--------|--------|
| 313  | $Y = 0.1828x + 0.0196$ | 5.470 | 9.326  | 0.9682 |
| 333  | $Y = 0.1751x + 0.0244$ | 5.711 | 7.176  | 0.9656 |
| 353  | $Y = 0.2508x + 0.0140$ | 3.987 | 17.914 | 0.9931 |
| 373  | $Y = 0.215x + 0.0143$  | 4.651 | 15.035 | 0.9956 |

Freundlich 吸附等温方程的形式为:  $\lg(X/m) =$

表3 活性炭吸附苯乳酸发酵液的吸附热力学参数

| 吸附剂量(%) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |       |        |       | $\Delta S$ (J/mol·K) |      |      |      |
|---------|---------------------|---------------------|-------|--------|-------|----------------------|------|------|------|
|         |                     | 313                 | 333   | 353    | 373   | 313                  | 333  | 353  | 373  |
| 0.5     | -2.45               | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 14.5                 | 12.6 | 23.3 | 15.7 |
| 1.0     | 0.98                | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 25.4                 | 22.8 | 33.0 | 24.9 |
| 1.5     | 0.45                | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 23.7                 | 21.3 | 31.6 | 23.5 |
| 2.0     | 1.52                | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 27.2                 | 24.5 | 34.6 | 26.4 |
| 2.5     | 1.79                | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 28.0                 | 25.3 | 35.4 | 27.1 |
| 3.0     | 6.26                | -6.98               | -6.63 | -10.69 | -8.32 | 42.3                 | 38.7 | 48.0 | 39.1 |

$K + N \lg X_e$ , 其中 K、N 为特征常数, K 值可间接反映吸附剂的吸附表面积, 体现了吸附剂活性或脱色的总能力; N 为吸附剂本身的吸附特性, 代表吸附的强度系数, 这也成为研究吸附剂吸附总体状况的途径。

不同温度下, 苯乳酸发酵液中色素在活性炭上吸附的 Freundlich 回归方程、参数 N、K 以及相关系数  $R^2$  列于表 2, 从中可以看出相关系数都大于 0.9597, 说明活性炭对苯乳酸发酵液中色素的吸附等温线很好的符合了 Freundlich 方程。等温吸附数据采用 Freundlich 方程进行拟合, 结果见图 4。在不同温度下, 拟合方程系数  $n(1/N)$  都大于 1, 表明活性炭对色素的吸附是“优惠吸附”<sup>[9]</sup>。

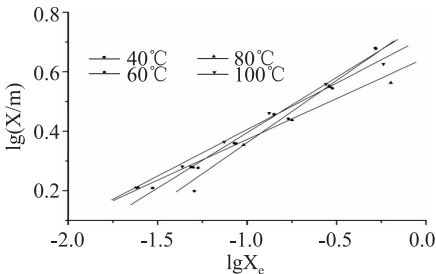


图4 吸附剂的 Freundlich 吸附等温线

表2 苯乳酸发酵液中色素在活性炭上的 Freundlich 吸附等温方程及参数

| T(K) | Freundlich 拟合方程        | N      | K      | $R^2$  |
|------|------------------------|--------|--------|--------|
| 313  | $Y = 0.3726x + 0.7682$ | 0.3726 | 0.7682 | 0.9939 |
| 333  | $Y = 0.4177x + 0.7798$ | 0.4177 | 0.7798 | 0.9743 |
| 353  | $Y = 0.2745x + 0.6477$ | 0.2745 | 0.6477 | 0.9597 |
| 373  | $Y = 0.3726x + 0.7682$ | 0.3726 | 0.7682 | 0.9939 |

通过上述分析可知, 就活性炭对苯乳酸发酵液中色素的吸附等温线看, Freundlich 方程与 Langmuir 方程的拟合程度相差不大, 都能较好的反映活性炭对发酵液色素的吸附行为, 即 Freundlich 方程与 Langmuir 方程均适合于活性炭吸附苯乳酸发酵液中色素的吸附。

2.4 吸附热力学

吸附焓  $\Delta H$  可由 Clausius - Clapeyron 方程进行计算<sup>[10]</sup>:

$\ln X_e = \frac{\Delta H}{RT} + K$ , 其中:  $X_e$  为吸附平衡时的平衡浓度, mg/L; T 为热力学温度, K; R 为理想气体常数, 8.314J/mol·K;  $\Delta H$  为等温吸附焓, kJ/mol; K 为常数。

通过测定各种温度下活性炭对苯乳酸发酵液的吸附等温线, 再由吸附等温线做出不同吸附温度所

对应的吸附等温线  $\ln X_e : 1/T$ , 用线性回归法求出各吸附量所对应的斜率, 计算出不同吸附量时色素的等温吸附焓, 见图 5。

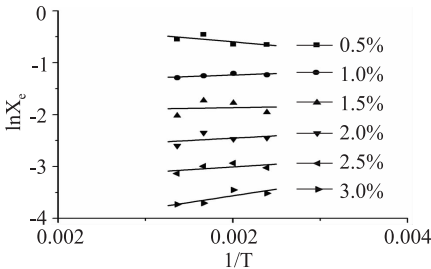


图5 活性炭在发酵液脱色体系中的吸附等量线

吸附自由能通过 Gibbs 方程从吸附等温线衍生得到<sup>[10]</sup>:

$\Delta G = -RT \int_0^x \Gamma \frac{dx}{x}$ , 其中:  $\Gamma$  为吸附量, 即  $X/m$ , mol/g; x 为溶液中吸附质的摩尔分数。

若  $\Gamma$  和 x 符合 Freundlich 等温方程, 即将 Freundlich 方程代入, 得到的吸附自由能的计算公式为:

$$\Delta G = -\frac{1}{N}RT = -nRT$$

吸附熵变的数值由公式 Gibbs - Helmholtz 计算得到:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

通过以上公式计算得到的活性炭对苯乳酸发酵液脱色实验中热力学各项参数值见表 3。

由表 3 中可以看出, 当活性炭添加量为 0.5% 时,  $\Delta H$  为负值, 说明在此阶段活性炭对发酵液色素的吸附是个放热过程; 当添加量为 1.0% 时,  $\Delta H$  转为正值, 吸附过程转为吸热过程; 随着添加量逐步增加, 其绝对值总体趋势逐渐增大, 即吸热量逐渐升高。因此说明了高温有利于吸附的进行, 其绝对值都小于 30kJ/mol, 表明该过程主要是物理吸附过程, 化学吸附属不显著效应<sup>[11]</sup>。

吸附自由能  $\Delta G$  是吸附驱动力和吸附优惠性的体现。由表 3 中可以看出, 吸附自由能均为负值, 说明活性炭吸附色素的过程是自发进行的, 即色素容易被活性炭所吸附, 这与 L 型等温线的性质相一致。

吸附熵  $\Delta S$  总是正值, 表明吸附是熵驱动过程。对于液固界面吸附过程, 存在着溶质的吸附及溶剂的脱附, 即溶液的置换过程。溶质的吸附导致熵减少, 自由度的减少; 溶剂的脱附则是熵增加, 自由度的增加。总熵变取决于溶质和溶剂与固体表面作用的强弱及它们的分子体积。在发酵液体系中, 溶剂的摩尔体积是小于吸附质的, 因此会有更多数目的

溶剂分子回到溶液中作自由运动,导致整个体系混乱程度更高。另外,随着吸附剂添加量的增加,吸附熵逐渐增大,其原因可能为吸附剂增加时,等量色素在吸附剂表面的自由度增加,即色素类物质在活性炭表面形成了一个二维流动性的吸附层,而这个吸附层具有平动自由能,色素类物质能在这吸附层中平移导致其  $\Delta S$  的增大。

### 3 结论

3.1 活性炭对苯乳酸发酵液的吸附平衡时间为 30min。

3.2 活性炭发酵液脱色体系吸附等温线属于 L 型等温线,溶剂在吸附剂表面没有强烈的竞争吸附能力,溶剂体系与吸附质间竞争优势明显。

3.3 在研究的温度与吸附剂添加量范围内,活性炭对苯乳酸发酵液的吸附符合 Freundlich ( $R^2 > 0.9597$ ) 方程和 Langmuir ( $R^2 > 0.9656$ ) 方程。

3.4 活性炭对苯乳酸发酵液的吸附焓  $\Delta H$  趋势为正值,表明该脱色体系吸附主要为吸热过程,高温有利于吸附的进行;活性炭对苯乳酸发酵液的吸附自由能  $\Delta G$  为负值,说明吸附过程是自发进行的,即色素容易被活性炭所吸附;活性炭对苯乳酸发酵液的吸附熵  $\Delta S$  总是正值,表明吸附是熵驱动过程。

#### 参考文献:

- [1] Lavermicocca P, Valerio F, Visconti A. Antifungal activity of phenyllactic acid against molds isolated from bakery products[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69 (1): 634~640.
- [2] Dieuleveux V, Lemariner S, Gueguen M. Antimicrobia

spectrum and target site of D-3-phenyllactic acid[J]. International Journal of Food Microbiology, 1998, 40 (3): 177~183.

[3] Schnurer J, Magnusson J. Antifungal lactic acid bacteria as biopreservatives[J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16 (1~3): 70~78.

[4] 赵振国. Langmuir 方程在稀溶液吸附中的应用[J]. 大学化学, 1999, 14(5): 7~11.

[5] Xingfeng Li, Bo Jiang, Beilei Pan. Biotransformation of phenylpyruvic acid to phenyllactic acid by growing and resting cells of a Lactobacillus sp[J]. Biotechnol Lett, 2007, 29: 593~597.

[6] 刘元法, 裴爱泳, 王兴国. Freundlich 方程在不同吸附剂的油脂脱色体系中的应用[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26 (1): 1~4.

[8] 赵振国编著. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 355~356.

[8] 朱步瑶, 杨振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 55~58.

[9] 孙磊, 王玉蓉, 李维峰. 大孔吸附树脂吸附远志总皂苷的吸附热力学与动力学研究[J]. 北京中医药大学学报, 2006, 29 (11): 772~775.

[10] J P Bell, M Tsezos. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption[J]. J Water Pollut Control Fed, 1987, 59 (4): 191~198.

[11] B Oepen, W Kordel, W Klein. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guide line 106[J]. Chemosphere, 1991, 22: 285~304.

(上接第 58 页)

序为: 芦丁 > CE > EAE > EE > WE > BHT。由此不难看出, 随着提取溶剂的极性降低, 对应的提取物的抗氧化性能越强, 说明罗汉果茎中抗氧化成分主要存在于 CE 中; 同时还可以看出, 罗汉果茎 CE 与芦丁的抗氧化性相差不大, 因此 CE 中可能存在抗氧化能力接近甚至优于芦丁的活性成分。

### 3 结论

罗汉果茎的不同溶剂提取物均具有较强的还原能力, 可将  $Mo^{6+}$  还原成  $Mo^{5+}$ , 并在较长时间内发挥作用, 说明各提取物的抗氧化活性良好。不同溶剂提取物、BHT 以及芦丁的抗氧化性强弱顺序为: 芦丁 > CE > EAE > EE > WE > BHT, 即随着提取溶剂极性的降低, 相应的罗汉果提取物的抗氧化性能随之增强。总之, 罗汉果茎各溶剂提取物均不失为良好的天然抗氧化剂, 其抗氧化活性明显强于人工合成抗氧化剂 BHT, 具有作为抗氧化剂开发和利用的价值。粗提物 CE 的抗氧化活性已经接近于天然抗氧化剂芦丁, 如果将其进行进一步的分离纯化, 从中筛选出具有抗氧化活性的单体化合物, 将更具研究价值与开发前景。

#### 参考文献:

- [1] 杨洋, 韦小英, 阮征. 国内外天然食品抗氧化剂的研究进展[J]. 食品科学, 2002, 23(10): 137~140.

[2] 潘英明, 张晓璞, 朱金婵, 等. 虎杖中抗氧化成分的提取分离及其活性研究[J]. 精细化工, 2005, 22(11): 835~837.

[3] Pan Y M, Zhu J C, Wang H S, et al. Antioxidant activity of ethanolic extract of Cortex fraxini and use in peanut oil[J]. Food Chem, 2007, 103: 913~918.

[4] Pan Y M, Ling Y, Wang H S, et al. Antioxidant activities of several Chinese medicine herbs[J]. Food Chem, 2004, 88: 347~350.

[5] 熊皓平, 杨伟丽, 张友胜, 等. 天然植物抗氧化剂的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(5): 75~79.

[6] 潘英明, 梁英, 朱志仁, 等. 槐花米抗氧化成分的提取及其活性研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(2): 41~44.

[7] 陆柏益, 张英, 吴晓琴. 竹叶黄酮的抗氧化性及其心脑血管药理活性[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(3): 120~124.

[8] 王天元. 紫苏子皮提取物中抗氧化性成分及作用研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(1): 63~67.

[9] 黄志江, 黄捷, 孙滢川, 等. 罗汉果的药用研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 1998, 16(4): 75~79.

[10] Prieto P, Pineda M, Aguilar M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E[J]. Anal Biochem, 1999, 269: 337~341.